

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Акатьева Николая Владимировича

«Биядерные комплексы Cu^{2+} как катализаторы образования С-С и С-N-связи»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Образование связи «арил-N» до сих пор представляет собой довольно серьёзную проблему, обусловленную преимущественно жесткостью условий проведения процессов, стоимостью катализаторов и наличием побочных реакций. Всё это в совокупности снижает круг субстратов, которые могут быть вовлечены в подобные превращения.

Работа Н.В.Акатьева посвящена одному из наиболее перспективных способов решения этой проблемы – разработке катализаторов для реакции Чана-Эванса-Лэма, известной мягкими условиями протекания и использованием соединений меди(II) в качестве катализатора. Проблема данной реакции заключается в наличии побочных процессов, обусловленных различными превращениями исходных бороновых кислот, такими как сшивание с образованием би-фенилов, образование производных бензола, фенолов, а также продуктов сопряженного присоединения растворителя.

Тем самым рассматриваемая в работе проблематика, безусловно является и актуальной, и практически значимой.

Главная цель диссертации заключается в разработке эффективного и селективного катализатора для реакции Чана-Эванса-Лэма. Для этого автором

успешно применен принцип биядерного катализа с упором на природные медь-содержащие ферменты. (Попутно отмечу, что сам процесс явно напоминает известную реакцию Ульмана.)

Диссертация построена традиционно. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 340 наименований.

Литературный обзор посвящен применению арилбороновых кислот. Фактически он является своеобразным мостиком между материалом диссертации и проблемами химии бороновых кислот.

Обзор достаточно подробно освещает синтетические подходы к их практическому применению. Он тесно связан с материалом диссертации и поэтому позволяет более глубоко его понять. В обзоре также рассмотрены принципы, проблемы и подходы биядерного катализа, интерес к которому, как правильно отмечено в работе, возрастает с середины 90-х годов прошлого века. Сегодня такой подход не всегда дает значимые результаты, однако полученные с его применением каталитические системы все же достаточно эффективны. Важнейшие достижения в этой области также описаны в представленной работе.

Большая часть раздела по обсуждению результатов посвящена вопросу образования связи $C-N<$ по реакции Чана-Эванса-Лэма. Обращает на себя внимание большая синтетическая работа, связанная с получением широкого спектра медных комплексов с различными лигандами. Все эти комплексы, наряду с чистыми солями меди, автор испытывает на специальной модельной реакции. По результатам этих экспериментов сделаны, на мой взгляд, правильные выводы о влиянии структуры и природы лигандов в медных комплексах, противоиона и числа атомов металла в комплексах на их каталитическую активность. В итоге этой был найден селективный катализатор и подобраны условия для получения дифениламинов с хорошими выходами (до 98%).

Главным результатом работы Н.В.Акатьева является предложение нового механизма для реакции Чана-Эванса-Лэма. Автор с использованием широкого спектра аналитических методов и хорошо продуманного экспериментального материала, убедительно показывает, что общепринятый механизм включающий переход $\text{Cu(I)}/\text{Cu(III)}$ в данном случае ошибочен. При этом он не отрицает, что общепринятый механизм возможен в случае применения комплексов иной структуры, отличной от рассматриваемых в работе продуктов. Очень чётко показано, что присутствие молекулярного кислорода необходимо не для окисления меди, а для образования связи C-N-, что ранее в литературе не отмечалось.

Полученные автором комплексы испытывались в некоторых других синтетически значимых реакциях. Результатом всего этого стало обнаружение комплекса, каталитически активного в реакции Глэйзера, представляющее собой сдвигание терминальных алкинов в присутствии соединений меди на воздухе. Оба каталитически активных комплекса, предложенных в диссертации, имеют очень схожую структуру, но кардинально отличаются по своей каталитической активности (комплекс, катализирующий реакцию Чана-Эванса-Лэма не катализирует реакцию Глэйзера и наоборот).

Исследование по теме диссертации проведено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием самых разнообразных физико-химических методов исследования.

Все выводы по результатам проделанной работы базируются на обширном экспериментальном материале синтетического и аналитического характера, их достоверность не вызывает сомнений.

Несмотря на общий очень высокий уровень представленной диссертационной работы, с моей точки зрения, все же по ней можно сделать некоторые замечания и уточнения;

1) Совершенно непонятно и нигде не объясняется, чем вызван такой разброс выходов на Схеме 6;

2) в чем же состоит «двухстадийный подход», изображенный на Схеме 36 (стр. 33), где здесь ДВЕ стадии?;

3) график на стр. 99 можно было бы опустить без ущерба для содержания диссертации:

4) автор диссертации по непонятной причине пишет фамилии исследователей, изучавших что-либо до него, в русской и в английской транскрипции, Наконец, примерно на стр. 40, это явление исчезает, так и оставшись не объясненным. Что бы это могло значить?

Тем не менее, высказанные замечания ни в коем случае не снижают научной значимости и потенциала, и в целом весьма положительного впечатления от обсуждаемой работы.

Изучен большой объем литературы. Выводы полностью соответствуют полученным результатам. Их достоверность не вызывает никаких сомнений.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Н.В. Акатьева является полноценным научным трудом и по своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения и практической значимости полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертационным работам, согласно п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор – Николай Владимирович Акатьев = безусловно заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник группы №9

«Лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем»,

ФГБУН Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского РАН,

доктор химических наук, профессор



С.Л.Иоффе

119991, Москва, Ленинский пр. 44
тел. 44(903) 616-44-56 io@ioc.ac.ru

Личную подпись С.Л.Иоффе
зав. группой
зам. директора ИОХ РАН

д.х.н., проф. РАН
Делег. А.Д.Димитров